

Sulphonic acid derivatives of fluorocarbon vinyl ethers, and polymers thereof

Patent Number: ☐ GB1034197
Publication date: 1966-06-29
Inventor(s):
Applicant(s): DU PONT
Requested Patent: JP41007949B1
Application Number: GB19640035711 19640901
Priority Number(s): US19630308650 19630913; US19640384545 19640722
IPC Classification:
EC Classification: C07C309/10, C07C309/82, C08F16/14, C08F28/00, C08F216/14H
Equivalents: ☐ DE1595071

Abstract

The invention comprises compounds of the general formula wherein RF is fluorine or a C1-10 perfluoroalkyl radical, Y is -F or -CF₃, n is 1, 2 or 3, and M is fluorine, a hydroxyl radical, an amino radical or a radical of the formula -OMet where Met is an alkali metal or a substituted or unsubstituted ammonium radical. The compounds in which M is fluorine can be prepared by pyrolysis of compounds having the formulae and where RF, Y and n are as defined above and X is an alkali metal. The compounds in which M is fluorine can be converted into compounds in which M is -OH by hydrolysis with water and into compounds in which M is -NH₂ by treatment with aqueous ammonia. Compounds in which M is -OMet are obtained by salifying compounds in which M is -OH with an alkali metal compound or an ammonium or substituted ammonium compound. Examples are given. ALSO: The invention comprises polymeric material containing the structure wherein RF is fluorine or a C1-10 perfluoroalkyl radical, Y is -F or -CF₃, n is 1, 2 or 3, and M is fluorine, a hydroxyl radical, an amino radical or a radical of the formula -OMet where Met is an alkali metal or a substituted or unsubstituted ammonium radical. The material may be prepared by homopolymerization of compounds of the formula CF₂=CF-(O-CF₂-CFY)_n-O-CF₂-CFRF-SO₂-M RF, Y, M and n being as defined above, or by the copolymerization of such compounds with any ethylenically unsaturated monomer capable of homopolymerization. Comonomers exemplified are perfluoro(alkyl vinyl ethers) and perfluoro alpha-olefins. The sulphonyl groups in the polymer may be subjected to known reactions of sulphonyl groups. Copolymers of the invention may be vulcanized using the -SO₂M group by heating in the presence of metal oxides or by reaction with polyfunctional reagents such as diamines. The polymers are useful as ion exchange resins. The polymers may be moulded or extruded and, when M is -ONa, may be used as aqueous dispersions to coat surfaces such as metals. In the preparation of elastomeric products, various fillers may be compounded into the polymers by milling, the mixture then being moulded under heat and pressure. Examples are given. ALSO: Aqueous dispersions of polymers containing the group SO₂-ONa in which RF is fluorine or a C1-10 perfluoroalkyl radical, Y is -F or -CF₃ and n is 1, 2 or 3 (see Division C3), may be employed to coat metals and other surfaces, and form coherent and continuous coatings without the requirement of sintering or melting the polymer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

16 B 7
(26 B 1)
(26 B 14)

特 許 公 報
特 許 公 報

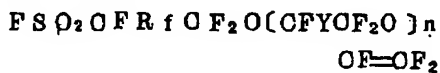
特許出願公告
昭41-7949
公告 昭 41.4.26
(全8頁)

フルオロカーボンビニルエーテルの製造法

特 願 昭 39-50681
出 願 日 昭 39.9.8
優先権主張 1963.9.13(アメリカ国) 308650
1964.7.22(アメリカ国) 384545
発 明 者 ドナルド、ジェームズ、コノリー
アメリカ合衆国ノースカロライナ
州チャールロット、ランドルフパー
ク、ヘードウィツクロード4910
同 ウィリアム、フランクリン、グレ
ンシャム
アメリカ合衆国デラウェア州ウィ
ルミントン、アラボカス、スクー
ルロード126
出 願 人 イー、アイ、デュボン、デ、ニモ
アス、アンド、カンパニー
アメリカ合衆国デラウェア州ウィ
ルミントン98、マーケットスト
リート1007
代 表 者 ジョージ、ダブリュー、ウォーカー
代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

発明の詳細な説明

本発明は式：



(上式中Rfはフッ素または1から10個までの炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、Yはフッ素またはトリフルオロメチル基であり、nは1ないし3の整数である)

を有するスルホン酸基を含む新規なフルオロカーボンビニルエーテルの製法に関する。

これらのビニルエーテルは容易に単独重合するしまたはエチレンまたはハロゲン化エチレンと共重合する。エチレンは本発明のビニルエーテルと共重合する好ましいモノマーであるけれど、ビニルエーテルの共重合は、後述の重合方法にしたがい、その他いかなる単独重合可能なエチレン性不飽和のモノマーを用いても行うことができるものと理解されるべきである。

本発明のフルオロカーボンビニルエーテルに対

しエチンまたはハロゲン化エチレンとともにさらに加えて別のフッ素化単量体も共重合することができる。特にパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)またはパーフルオロアルファオレフィン

は共重合するために好ましい第三の単量体である。本発明のビニルエーテルを用いて共重合させることによつて製造される固体生成物は可塑性樹脂または弾性体である。弾性体生成物を期待するなら、スルホン酸基を含む本発明のフルオロカーボンビニルエーテルは二種またはそれ以上の単量体と重合して多成分共重合体とすることができる。

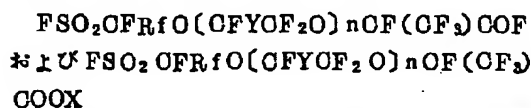
これらの重合体においては、添加する単量体の少くとも1種はエチレンまたはフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、またはクロロトリフルオロエチレンのごときハロゲン化エチレンであり、他の添加単量体はヘキサフルオロプロピレンまたはnが0ないし5である $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-$ (CF_2) $_n-\text{CF}_2$ 型のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)のごときパーフルオロアルファオレフィンであることが好ましい。

スルホン酸基を含む本発明のフルオロビニルエーテルの濃度は、共重合体生成物に望ましい架橋性の程度に関連して選択される。経済的理由のため、共重合に使用される全単量体に基づいて5モルパーセントが普通高弾性硬化生成物を製造するために用いられるけれど、0.2モル%が満足できる程度の架橋を行い得るほぼ最少量である。たとえば共重合体をフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよび構造式： $\text{OF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ のパーフルオロビニルエーテルから製造するときヘキサフルオロプロピレンに対するビニリデンフルオリドのモル比が51:49ないし85:15の範囲内にあり、またフルオロカーボンビニルエーテルの割合が共重合体中に存在する全単量体単位の約0.2モルないし5モル%の範囲に存在すれば、良好な弾性体が製造される。

テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)および構造式： $\text{OF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ のパーフルオロビニルエーテルから弾性体を製造するとき、好ましい範囲のモル比は、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)のモル当

リテトラフルオロエチレン1.5—2.0モルでありスルホニルフルオリド単量体は全組成の0.5—4モル%である。

本発明のビニルエーテルは次式：



(上式においてRf、Yおよびnは上述と同義であり、Xはアルカリ金属である)

を有する化合物の熱分解によつて製造することができる。熱分解は200ないし600℃の温度で行われる。酸フルオリドの場合、酸化亜鉛またはシリカのごとき金属酸化物を気相反応の固体触媒として用いることが好ましい。熱分解に用いる酸フルオリドはヘキサフルオロプロピレンエポキシドと分子式： $\text{FSO}_2\text{CFRfOOF}$ を有するフルオロスルホニルフルオロアシルフルオリドとの反応によつて製造される。カルボン酸のアルカリ金属塩は炭酸のごとき弱酸のアルカリ金属塩との反応によつて相当する酸フルオリドから製造される。酸フルオリドおよびアルカリ金属塩の製造法は1964年8月1日付けの本出願人による米国出願第300,074号にさらに明らかにされている。

本発明のビニルエーテルはパーフルオロカーボン溶媒中においてパーフルオロ化遊離基開始剤を用いて重合させることが好ましい。ビニルエーテルは反応温度で液体であるから、溶媒を用いずに塊状重合したり共重合することもまた可能である。パーフルオロカーボン系を用いるとき、スルホニルフルオリドの形のビニルエーテルを重合させることが好ましい。重合温度は用いる開始剤に関連して-50から+200℃まで変わりうる。圧力は厳密でなく、一般にフルオロカーボンビニルエーテルに対するガス状モノマーの比を調節するために用いられる。適当なフルオロカーボン溶媒はこの技術分野ですでに知られたものであり、一般にパーフルオロヘプタンまたはパーフルオロジメチルシクロブタンのごときパーフルオロアルカンまたはパーフルオロシクロアルカンである。同様にパーフルオロ化開始剤もこの技術分野において知られているものであつて、パーフルオロパーオキシド類およびフッ化窒素類が包含される。

本発明のフルオロカーボンエーテルは酸または酸塩の形において、パーオキシドまたはレッドックス開始剤を用い水性媒体中で重合させることができる。用いる重合反応は水性媒体中のテトラフルオロエチレンの重合においてすでに技術的に確立さ

れている方法に相当する。

スルホン酸基を含む本発明のフルオロカーボンビニルエーテルを用いての共重合体の製造法において、pH8またはそれ以下の水性媒体および約110℃を超えない温度を用いることが一般に好ましい。

本発明のフルオロカーボンビニルエーテルの重合体は重合の程度によつて液体かまたは固体である。重合体中のスルホニル基は既知のスルホニル基の反応を容易に受け、かくしてスルホニル基を含む各種の重合物質を生成するために用いることができる。

本発明のフルオロカーボンビニルエーテルを含む共重合体は $-\text{SO}_2\text{F}$ または $-\text{SO}_2\text{OH}$ または $-\text{SO}_2\text{Na}$ 基のごときその誘導体を用いPbOまたはPbOおよびMgOの混合物のごとき金属酸化物の存在において加熱するか、またはジアミドのごときスルホニルフルオリドと反応し得る多官能性試薬と反応させることによつて硬化させることができる。

本発明のビニルエーテルの重合体の可塑性樹脂として有用なものは種々の形状に鋳型または押出成型され得る。特に有用なものはビニルエーテルが $-\text{SO}_2\text{Na}$ 基を含んでいるビニルエーテル重合体の水性分散液である。これらの分散液はシロップ水溶液の様相を呈し、均一および透明であり、しかも溶液中に重合体を含んでいる。分散液は金属またはその他の物の表面を被覆するために用いられ、重合体を焼結したり溶融したりすることを要せずに固着した連続的な塗膜を形成する。そのような塗膜は水と長時間接触させても再び溶解せずまた再び分散しない。この点において本発明の重合体は、従来技術におけるフルオロカーボン重合体のごとく固着被膜形成のため焼結または溶融を必要としたものとは異なっている。

本発明のビニルエーテル重合体の弾性体として有用なものは、熱抵抗性、化学的安定性および水力工学系、ドライクリーニング溶剤および航空用燃料中に含まれるごとき工業的に用いられる多くの液体に対する抵抗性などの望ましい諸性質を兼ね備えている。

ビニルエーテル重合体を用いる密閉材料、ガスケット、はと目金(grommet)などのごとき弾性体物品の製造は他のフルオロ弾性体において常用されている方法にしたがつて行われる。すなわち種々の添加剤を重合体に混入し、続いて加熱および加圧下に種々な有用な物品に成型する方法で

ある。

本発明のビニルエーテルの重合体はさらにまたスルホン基を含んでいるイオン交換樹脂として非常に有用である。かくして、樹脂は普通の試薬の使用によつて交換サイクル、たとえば $\text{R SO}_3\text{Na} \rightarrow \text{R SO}_3\text{Ca} \rightarrow \text{R SO}_3\text{Na} \rightarrow \text{R SO}_3\text{H}$ をうける。

酸の形の樹脂は高温で酸触媒として用いることも可能である。

本発明の次の実施例によつてさらに説明される。
実施例 1

回転蒸発装置中に $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OOF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OOF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{Na}$ 200 g を添加した。蒸発装置をガスの発生が見られなくなるまで加熱した。反応からの排出ガスを冷凝縮で凝縮させた。蒸留によつてパーフルオロ〔2-(2-フルオロスルホンエトキシ)プロピルビニルエーテル〕、沸点 118°C が 4.8 g 得られた。生成物の赤外および NMR スペクトルはエーテル構造と一致した。

$\text{O}_7\text{F}_{14}\text{O}_4\text{S}$ の計算値: O, 18.84; F, 59.62
: S, 7.18

測定値: O, 19.11; F, 59.13
: S, 7.11

実施例 2

回転蒸発装置中に $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{Na})$ 150 g を添加した。蒸発装置をガスの発生が見られなくなるまで加熱した。反応からの排出ガスを冷凝縮器で凝縮させた。蒸留によつて沸点 159°C を有する $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{Na})$ が 3.5 g 得られた。赤外および NMR スペクトルは上式と一致した。

実施例 3

式 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{OOF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OOF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ を有するフルオロスルホンフルオロシリルフルオリドを $\frac{1}{4}$ インチの ZnO 錠剤が充填された 285°C の温度に加熱されている 1 インチのステンレス鋼塔中に通過させた。フルオロスルホンフルオロシリルフルオリド 8.5 g を、400 ml/分の窒素気流中で噴射式蒸発装置に滴下して蒸発させた。次いで窒素気流を塔および多段式冷却器中に通過させて反応生成物を集めた。分離するとパーフルオロ〔2-(2-フルオロスルホンエトキシ)プロピルビニルエーテル〕6.0 g が得られた。

実施例 4

ZnO および 285°C の温度の代わりに、球状ガラス玉 (200 ないし 325 メッシュ) および 325°C の温度を用いて実施例 3 を繰返した。パーフルオロビニルエーテルが収率 80% までで得られた。

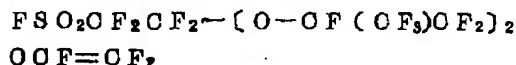
上記実施例のごとくして得られたパーフルオロ〔2-(2-フルオロスルホンエトキシ)プロピルビニルエーテル〕をアルカリ性アセトン水混合物中へ溶解し相当するナトリウム塩とした。分離した塩を濃 HCl 溶液で処理して相当するスルホン酸 $\text{SO}_3\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OOF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OOF}=\text{CF}_2$ を製造した。スルホン酸エーテルと水酸化ナトリウム水溶液またはトリエチルアミンとの反応によつて相当する純粋なナトリウム塩またはトリエチルアンモニウム塩が生成した。

参考例 1

パーフルオロ〔2-(2-フルオロスルホンエトキシ)プロピルビニルエーテル〕約 0.5 g を石英管に入れ、真空にして密閉した。水銀アーク燈で 24 時間照射した後、透明な粘性のある単独重合体を得られた。

参考例 2

参考例 1 の方法を用いて、式



を有するビニルエーテルを透明な粘性のある単独重合体に重合させた。

参考例 3

真空にした 320 ml のステンレス鋼振とう式管中にビニルエーテル $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OOF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OOF}=\text{CF}_2$ 4.0 g、テトラフルオロエチレン 4.0 g およびパーフルオロジメチルシクロブタン 200 ml を添加した。冷時 30 ml のジャンパー (jumper) 管を窒素中ジフルオロジアジン 24 容積%で 20 psig まで加圧した。この触媒を窒素 800 psig で振とう管中へ圧入した。混合物を振とうし、温度を 80°C まで徐々に上げて 1 時間その状態に保つた。冷却および回収によつて溶融粘度 1×10^4 ポイズ以上を有するビニルエーテル 9 重量%の共重合体 2.8 g が得られた。重合体は透明な丈夫なフィルムに加圧成型された。

参考例 4

真空にした 320 ml のステンレス鋼振とう管に式 $\text{NaSO}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OOF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OOF}=\text{CF}_2$ を有する精製したビニルエーテル 3.0 g 脱酸素した蒸留水 200 ml、テトラフルオロエチレン約 3.0 g およびアンモニウムパーサルフェート

1.0 g を添加した。反応混合物を自己発生圧力下に2時間68—70℃まで加熱した。回収によってゼラチン状の共重合体4.8 g が得られ、乾燥後生成物は良好な固さを有したビニルエーテルを14重量%含むフィルムにすることができた。

参考例 5

8.5 ml のステンレス鋼振とう管中へ脱酸素した蒸留水 60 ml、乾燥アンモニウムパーサルフェート 0.3 g、式 $\text{NaSO}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ を有するビニルエーテル 2.5 g およびテトラフルオロエチレン 6 ないし 10 g を添加した。混合物を自己発生圧力下に3時間68℃で攪拌して透明な共重合体分散水溶液を回収した。

この方法はクロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ビニルフルオリド、ビニルクロリド、ビニリデンクロリドおよびエチレンのごとき他のエチレン系物質を用いても容易に利用でき、 $\text{NaSO}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ とこれらのエチレン系物質との共重合体分散水溶液を製造することができる。

参考例 6

テトラフルオロエチレンおよび5重量%の $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ を含む共重合体 60 g を50重量% NaOH 水溶液 100 ml およびメタノール 100 ml に添加した。反応混合物を4時間還流した。共重合体を水洗して過剰の塩基を除去した。赤外線分析は $-\text{SO}_2\text{F}$ 基の $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基への完全な中和を示した。得られた樹脂は強靱透明なフィルムに成型された。

参考例 7

参考例6の方法を用いてテトラフルオロエチレンおよび $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ の共重合体の2—4ミルのフィルムを還流している NaOH —メタノール中へ入れた。その結果得られたフィルムは透明で赤外線分析で示されるごとく $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基を有した。

参考例 8

参考例5の凝集したテトラフルオロエチレン共重合体を少量宛の10% HCl 1ℓで洗浄した。得られた樹脂を次いで水洗して過剰の酸を除去した。赤外線分析は $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基の $-\text{SO}_3\text{H}$ 基への実質的な完全な変化を示した。

参考例 9

白金で被覆した振とう管中へ分子式 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$

を有するビニルエーテル8重量%とテトラフルオロエチレンとの共重合体2 g および NH_3 10 g を添加した。反応混合物を自己圧力下に100℃の温度で4時間振とうした。その結果得られた共重合体の赤外線分析は $-\text{SO}_2\text{F}$ 基が $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 基へ実質的に完全に転換したことを示した。

参考例 10

カリウス管へ式 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ を有するビニルエーテル 0.75 g およびパーフルオロジメチルシクロブタン 20 ml を添加した。混合物を凍結させ、管中を真空にしテトラフルオロエチレン 2 g を添加した。 N_2 中の2.4% N_2F_2 を大気圧で約30ccを注入し、重合反応を密閉した管中において24時間室温で行った。ビニルエーテルおよびテトラフルオロエチレンの共重合体を得られた。

参考例 11

テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ〔2—(2—フルオロスルホニルエトキシ)プロピルビニルエーテルの共重合体7 g およびトリエチルアミン 6 g を水 400 ml に添加した。反応混合物を96時間還流した。共重合体の $-\text{SO}_2\text{F}$ 基は実質的に完全に $-\text{SO}_3\text{NH}_4$ 基に転換した。

参考例 12

2 ガロンの容積を有する水平型加圧釜に脱酸素した蒸留水 1ℓ、アンモニウムパーフルオロカプリレート 5 g、およびパーフルオロ〔2—(フルオロスルホニルエトキシ)プロピルビニルエーテル〕 239 g を添加した。加圧釜の残りの空間を真空にしてから、ガス状テトラフルオロエチレンで充填した。混合物を 105 rpm の水平攪拌翼で攪拌し85℃まで加熱した。テトラフルオロエチレンの圧力を50 psig に調整した。水50 ml 中アンモニウムパーサルフェート 1 g の溶液を反応装置へポンプで送り込み、次いでポンプおよび注入管をきれいにするために水 250 ml を送り込んだ。重合反応中50 psig の圧力に維持するためにテトラフルオロエチレンを補なつた。重合反応71分の後混合物を冷却して反応装置から取出した。二層の液体が得られた。上層は共重合体の分散水溶液であり、下層は未反応のパーフルオロエーテルであつた。

上層を分離し、高速攪拌で凝集させるとパーフルオロ〔2—(フルオロスルホニルエトキシ)プロピルビニルエーテル〕を17重量%含む共重合体 294 g が得られた。

参考例 1 3

400 ml のハステロイ O 製の振とう管を窒素で洗い、脱酸素した蒸留水 250 ml 中のアンモニウムパーフルオロサルフェート（フルオロケミカル FCO-126、ミネソタマイニング アンド マニファクチュア カンパニー）0.20 g の溶液、カリウムパーサルフェート 1.00 g、およびパーフルオロ〔2-（フルオロスルホニルエトキシ）-プロピルビニル エーテル〕2.4 g を順次続いて添加した。管を速かに閉じ、-78℃に冷却し、真空にし、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）14.5 g およびテトラフルオロエチレン 6.5 g を続いて添加した。管を 4 時間 60℃で振とうした。

管を冷却し未反応のガス状単量体を除いた後、管を開き液体ラテックス状生成物を回収した。これを 1, 1, 2-トリクロロベンタフルオロエタンをおのおの約 50 ml ずつ用いて 2 回洗浄して未反応の非揮発性フルオロスルホニル単量体を除去し、次いで凍結して凝集させた。重合体生成物を濾過によつて水性相から分離し、高速攪拌下に水につけて電解質を除いた。得られる湿った重合体を 25℃、0.1 mmHg の圧力下に 8 時間真空乾燥した。パーフルオロメチル ビニル エーテル、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ〔2-（フルオロスルホニルエトキシ）-プロピルビニルエーテル〕の乾燥した三元共重合体の重量は 8.3 グラムであつた。

重合体生成物の薄膜を赤外線吸収スペクトルで測定した。11.27 μ の吸収帯は -OCF₃ 基の存在を、また 6.80 μ および 10.15 μ の吸収帯は -SO₂F 基の存在を示した。炭素に結合しているフッ素に基づき吸収帯も存在した。

上記三元共重合体 100 重量部を 2 個のロールのゴム製ミルを用いて一酸化鉛 20 重量部と混合した。混合物をミルから取り出し、水圧機の加熱板間で 30 分間 125℃で加圧することによつて約 1 mm 厚さの膜に成型して硬化した。硬化した膜は切断伸張度 150% および破断永久伸び 5% を示した。それはパーフルオロジメチルシクロヘキサン中に不溶解であるが、硬化していない三元共重合体は溶解した。

参考例 1 4

400 ml ハステロイ振とう管を窒素で洗い、脱酸素した蒸留水 200 ml、ジナトリウムホスフェート 7 水和物 3.0 g（11.0 ミリモル）、ナトリウムビスルファイト 0.55 g（2.4 ミリモル）、アンモニウム、パーフルオロオクタノエート 0.15 g

（0.3 ミリモル）およびパーフルオロ〔2-（2-ビニルオキシ-1-メチルエトキシ）-エタンスルホニル〕フルオリド 5.0 g（11.0 ミリモル）を添加した。管を密閉し、-80℃まで冷却し、水銀 1 mm まで減圧して酸素を追い出した。減圧下の内部へヘキサフルオロプロペン 18.1 g（0.12 モル）およびビニリデンフルオリド（0.44 モル）28.0 g を入れた。管を振とうし、反応装置内の温度を 60℃まで昇温して 2 時間その装置に保った。次いで管を室温まで冷却し、過剰のガス状反応物を大気中へ放出した。部分的に凝集した生成物を取り出し、凍結して完全に凝集させた。重合体を濾別し、完全に水洗し、真空炉中 70℃で一晩乾燥した。乾燥した白色の重合体は 37.6 g あつた。重合体の炭素、水素、フッ素および硫黄の分析は次のごとくであつた。C, 32.7%；H, 2.2%；F, 63.5% および S, 0.23%。

生成物を 2 個のロールのゴムミルで配合し、次の成分を含む混合物とした：

	重量部
三元共重合体	100
カーボンブラック、（メデイアムサーマル）	20
MgO	12
phO	3

この配合物を 150℃で 30 分間型中でシート状に加圧し、シートを取り出して 204℃で 2 時間空気オープン中で加熱して硬化させた。

次の物理性が 21.1℃で測定された。

引張り強度、psi	1625
切断伸張度、%	340
200%伸張度における応力、psi	1175

参考例 1 5

400 ml のハステロイ製振とう管を窒素で洗い、脱酸素した蒸留水 200 ml、ジナトリウムホスフェート 7 水和物 3.0 g（11 ミリモル）、アンモニウムパーフルオオクタノエート 0.15 g（0.3 ミリモル）、ナトリウムビスルファイト 0.25 g（2.4 ミリモル）およびパーフルオロ〔2-（2-ビニルオキシ-1-メチルエトキシ）-エタンスルホニル〕フルオリド 2.5 g（6.0 ミリモル）を添加した。管を密閉し、-80℃まで冷却し、水銀 1 mm まで真空にして酸素を追い出した。減圧下の反応器にヘキサフルオロプロペン 17.3 g（0.115 モル）およびビニリデンフルオリド 27.5 g（0.43 モル）を送り込んだ。管を

振とうし、反応室内の温度を60℃まで上昇させ2時間その状態に維持した。次いで管を室温まで冷却し、ガス状の反応物を大気中に放出した。部分的に凝集した生成物を取り出した。凍結により凝集を完全にした。重合体を濾別し、完全に水洗し、真空炉中70℃で一晩乾燥した。乾燥した白色の重合体は31.7gであつた。炭素、水素、フッ素および硫黄の分析は生成物がC 33.1% : H 2.1% : F 63.4% およびS 0.8%を含んでいることを示した。

重合体を2個のロールのゴムミルで混合し、次の成分を含む配合物とした：

	重量部
三元共重合体	100
カーボンブラック (メデイウムサーマル)	20
MgO	15
ヘキサメチレンジアミンカルバメート	0.25

この配合物の一部を100℃で30分間型中で加圧しシートを製造した。得られた硬化されたシートは1275 psig の引張り強度および160%の切断伸張度を有した。

この混合物の別の一部を100℃で30分間型中で加圧しシートを製造した。シートを型から取り出し、次いで乾燥器中で4時間かかつて204℃に加熱し以後その温度に24時間保つた。その結果の硬化した板の物理性が21.1℃で測定された。

引張り強度, psi	2350
切断伸張度, %	300
200%伸張度における応力, psi	1725

参考例 16

400 ml のステンレス鋼振とう管を窒素で洗い、脱空気した蒸留水100 ml、ブロンモニウムパーフルオロオクタノエート0.3 g、カリウムパーサルファート0.95 g、ジナトリウムホスファート7水和物2.5 g、ナトリウムサルファイト0.2 gおよびパーフルオロ〔2-(2-ビニルオキシ-1-メチルエトキシ)エタンスルホニル〕フルオリド3.03 g (0.0068 モル)を添加した。管を密閉し、ドライアイス/アセトン中で冷却し、水銀1 mmまで真空にした。次いで真空にした管にパーフルオロ (メチルビニルエーテル) 34.2 g

(0.206 モル)を添加し、次いでテトラフルオロエチレン12.7 g (0.127 モル)を送りこんだ。振とう管を50℃で8時間加熱および攪拌した。反応によつて生成したラテックスをドライアイス/アセトン浴中で凍結させて凝集させた。室温まで加温した後、固体重合体を濾別し、完全に水洗

して石けんおよび無機塩を除去した。重合体を室温で2日間フード中において乾燥し、次いで数回100℃で2個のロールのゴムミルで練つて残存している水を除去した。2,3-ジクロロパーフルオロブタン中の重合体の0.1%溶液について30℃で測定した固有粘度は1.15である(重合体80%溶解)。1~2ミル厚さの加圧された膜の赤外線スペクトル分析は重合体がパーフルオロ (メチルビニルエーテル) 約37モル%およびパーフルオロ〔2-(2-ビニルオキシ-1-メチルエトキシ)エタンスルホニル〕フルオリド約0.8モルを含むことを示す。288℃の乾燥器中で重合体を加熱すると、100時間後に2.1%また585時間後に8.7%の重合損失が起る。

参考例 17

参考例16の方法によつて製造した重合体混合物100部を2個のロールのゴムミルを用い一酸化鉛20部およびメデイウム (medium thermal) カーボンブラック20部と混合した。組成物をミルからシート状に取り出し、型中加圧下において175℃で30分間加熱して種々の試験用試料片をつくり、硬化したシートを型から取り出し、それを大気圧下に24時間を費して温度204℃まで徐々に昇温させさらに24時間204℃の状態に保つた。次の物性が得られた：

引張り強度—psi (25℃)	1570
切断伸張度% (25℃)	260
永久伸び% (25℃)	12
ASTM: D676-59T 25℃での固さDuro A	76
ASTM: D676-59T 100℃での固さDuro A	65
ASTM: D945-59 25℃での弾性	19
ASTM: D945-95 100℃での弾性	61
ASTM: D359-61	86

121℃でのコンプレッションセット

ねじり固さが平方インチ当り -4.44℃
10,000 ポンドの温度

参考例 18

A. パーフルオロ (メチル ビニル エーテル) の濃度が約36モル%およびパーフルオロ〔2-(2-ビニルオキシ-1-メチルエトキシ)エタンスルホニル〕フルオリドの濃度が約0.21モル%である参考例16の三種の単量体を含む重合体を製造した。288℃で327時間重合体を加熱した後3.4%の重量損失があつた。

B. 重合体Aの100部を2個のロールのゴムミルを用い酸化マグネシウム20部と混合した。型中において加圧下に175℃で30分間混合物を硬化

して試験片を製造し、試験片を型から取り出し、次いで大気圧下に12時間で温度を204℃まで徐々に上昇させてさらに24時間204℃で加熱処理した。

C・酸化マグネシウムを酸化カルシウムで置き代える以外Bの工程を繰返した。

D・酸化マグネシウムを酸化鉛で置き代える以外Bの工程を繰返し、メデイウムサーマル・カーボンブラック20部を添加した。

上記各弾性体混合物は次の物性を有した：

	B	C	D
25℃での引張り強度—psi	2600	2540	1910
25℃での切断伸張度—%	240	240	290
切断永久伸び—%	10	35	7

	B	C	D
228℃、20時間後の重量損失—%	0.7	1.0	—
288℃、89時間後の重量損失—%	1.3	1.9	—

参考例 19

参考例18・Aの重合体100部を2個のロールのゴムミルを用い、マグライト® (Maglite®) Y酸化マグネシウム10部およびエチレンジアミン・カルバメート1部と混合した。実施例23・Bの方法により混合物を硬化させ試験シートをつつた。次の物性が得られた。

引張り強度—psi (25℃)	3360
引張り強度—psi (100℃)	740
切断伸張度—% (25℃)	240
切断伸張度—% (100℃)	180
切断永久伸び—% (25℃)	7
切断永久伸び—% (100℃)	4
ねじり固さが平方インチ当り	—1℃

10,000 ポンドの温度

参考例 20

A・パーフルオロ (メチルビニルエーテル) の濃度が約38モル%およびパーフルオロ (2-ビニルオキシ-1-メチルエトキシ) エタン・スルホニルフルオリドの濃度が約0.38モル%である参考例16の三種の単量体を含む重合体を製造した。288℃で186時間加熱した後、重合損失は2.2%であつた。

B・重合体Aの100部を2個のロールのゴムミルを用い、マグナイト® Y酸化マグネシウム10部、メデイウムサーマル・カーボンブラック20部およびエチレンジアミン・カルバメート1部と混合した。参考例18・Bの方法により混合

物を硬化させて試験片を製造した。次の物性が得られた：

引張り強度—psi (25℃)	2640
引張り強度—psi (100℃)	1000
切断伸張度—% (25℃)	140
切断伸張度—% (100℃)	80
切断永久伸び—% (25℃)	1
切断永久伸び—% (100℃)	1
ねじり固さが平方インチ当り	—3℃

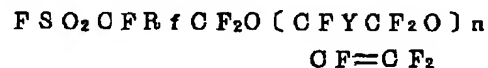
10,000 ポンド温度

23.9℃で7日間浸漬後の重量増加—%

アセトン中	2
酢酸エチル中	1
トルエン中	1
メチレンクロリド中	1
クロロホルム中	1
ピリジン中	0
ジメチルホルムアミド中	1
テトラヒドロフラン中	1
70%硝酸中	8
フロン® F-113中	36

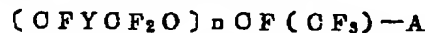
なお本発明の実施態様は次のごとくである：

一般式：



(上式においてRfはフッ素または1個から10個までの炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、Yはフッ素またはトリフルオロメチル基であり、nは1ないし3の整数である)

のフルオロカーボンビニルエーテルを製造するため、一般式、 $\text{FSO}_2\text{CFRfCF}_2\text{O}$

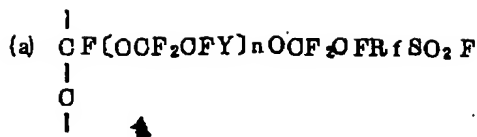


(上式においてAは—COFまたは—OOOX基であり、Xはアルカリ金属であり、Rf、Yおよびnは上で示したものと同一の意味を有する)

のフルオロカーボンエーテルを熱分解することを特徴とする方法において、

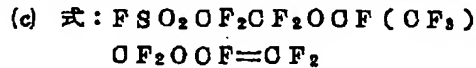
- 1 Rfがフッ素であること、
- 2 フルオロカーボンビニルエーテルが式
 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OOF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$
を有するものであること。

次に本発明方法によつて得られるフルオロカーボンビニルエーテルを重合または共重合して得られる重合体物質および重合方法等を掲げれば以下記載のごとくである。

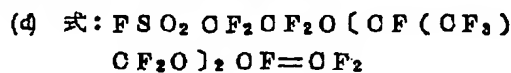


(上式においてRf, Yおよびnは上記実施態様で示したものと同一の意味を有する)の構造を含む重合物質。

(b) 上記(a)のビニルエーテルの単独重合体。

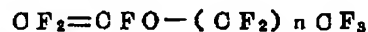


のビニルエーテルの単独重合体。



のビニルエーテルの単独重合体。

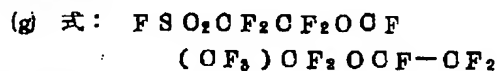
(e) 上記実施態様に記載のビニルエーテルと(A)エチレンまたはハロゲン化エチレンである少なくとも一種の単量体および(B)パーフルオロ化アルファオレフィンまたは



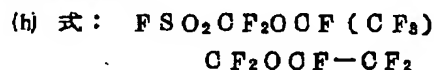
(上式中nは0ないし5である)

を有するパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)からなる少なくとも一種の単量体との共重合体。

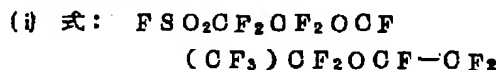
(f) 上記(e)の共重合体においてRfがフッ素である重合体。



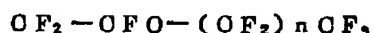
を有するビニルエーテルとテトラフルオロエチレンの共重合体。



を有するビニルエーテルとテトラフルオロエチレンとの共重合体。



を有するビニルエーテルと(A)エチレンまたはハロゲン化エチレンである少なくとも一種の単量体および(B)パーフルオロ化アルファオレフィンまたは式:



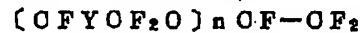
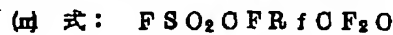
(上式中nは0ないし5である)

を有するパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)からなる少なくとも一種の単量体との共重合体。

(j) 上記(i)の共重合体において、(A)がビニリデンフルオリドおよび(B)がヘキサフルオロプロピレンである重合体物質。

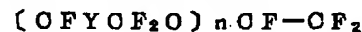
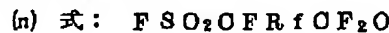
(k) 上記(j)の共重合体において、(A)がテトラフルオロエチレンおよび(B)がパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)である重合体物質。

(l) 上記(j)の共重合体において、(A)がテトラフルオロエチレンおよび(B)がパーフルオロ(メチルビニルエーテル)である重合体物質。



(上式中Rf, Yおよびnは上記実施態様で示したものと同一の意味を有する)

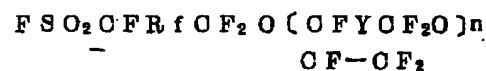
を有するビニルエーテルの重合体の製造法において、反応温度で該ビニルエーテルをパーフルオロ遊離基開始剤を用い、パーフルオロ化液体溶媒中で重合させる方法。



(上式中Rf, Yおよびnは前記と同一の意味を有する)

を有するビニルエーテルの重合体の製造法において、水性液相と接触させかつ遊離基開始剤の存在において該ビニルエーテルを重合させる方法。

(o) 分散された粒子が式

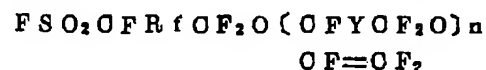


(上式中Rf, Yおよびnは前記と同一の意味を有する)

を有するビニルエーテルの重合体である分散水溶液。

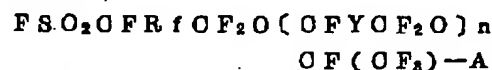
特許請求の範囲

1 一般式



(上式においてRfはフッ素または1個から10個までの炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、Yはフッ素はトリフルオロメチル基であり、nは1ないし3の整数である)

のフルオロカーボンビニルエーテルを製造するため、一般式



(上式においてAは-OOCFまたは-OOCX基であり、Xはアルカリ金属であり、Rf, Yおよびnは上で示したものと同一の意味を有する)

のフルオロカーボンエーテルを熱分解することを特徴とする方法。